

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100428

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

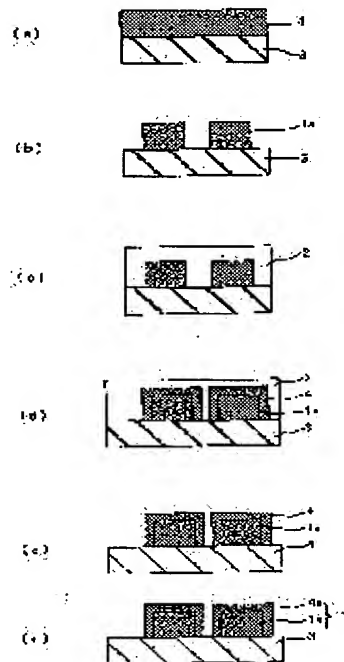
(51)Int.Cl.

G03F 7/26  
G03F 7/40  
H01L 21/027  
H01L 21/306(21)Application number : 11-273125 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC  
CORP  
RYODEN SEMICONDUCTOR  
SYST ENG CORP(22)Date of filing : 27.09.1999 (72)Inventor : TANAKA MIKIHIRO  
ISHIBASHI TAKEO(54) METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, CHEMICAL  
LIQUID FOR FORMING FINE PATTERN AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form fine resist patterns as fine as to exceed the threshold of a exposure wavelength in the formation if the fine resist patterns.

SOLUTION: The first resist pattern which can generate an acid is formed on a semiconductor base material by a first resist and liquid chemicals containing a crosslinking agent to be crosslinked by the presence of the acid and a swelling accelerator are brought into contact with the surface layer part of the first resist pattern, by which the crosslinking agent and the swelling accelerator are penetrated to the surface layer part of the first resist pattern from the liquid chemicals to swell the surface layer part. The liquid chemicals are removed from the surface of the first resist pattern and the acid is generated from the first resist pattern, by which a crosslinking film is formed in the surface layer part of the first resist pattern to form the second resist pattern. The semiconductor base material is etched with this second resist pattern as a mask.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-100428  
(P2001-100428A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/26	5 1 1	G 0 3 F 7/26	2 H 0 9 6
		7/40	5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 F 0 4 6
21/306		21/306	B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-273125

(22) 出願日 平成11年9月27日 (1999.9.27)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニアリ  
ング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(72) 発明者 田中 幹宏

兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミ  
コンダクタシステムエンジニアリング株式  
会社内

(74) 代理人 100082175

弁理士 高田 守 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、微細パターン形成用薬液および半導体装置

## (57) 【要約】

【課題】 微細レジストパターンの形成において、露光波長の限界を超える微細化を図る。

【解決手段】 第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成し、第1のレジストパターンの表層部に酸の存在により架橋する架橋剤と膨潤促進剤とを含む薬液を接触させ、薬液から第1のレジストパターンの表層部へ架橋剤と膨潤促進剤とを浸透させて表層部を膨潤させ、第1のレジストパターンの表面から前記薬液を除去し、第1のレジストパターンから酸を発生させることにより第1のレジストパターンの膨潤した表層部に架橋膜を形成して第2のレジストパターンを形成し、この第2のレジストパターンをマスクとして半導体基材をエッチングする。

(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する第一工程と、

前記第1のレジストパターンの表層部に酸の存在により架橋する架橋剤と膨潤促進剤とを含む薬液を接触させる第二工程と、<sup>①</sup>

前記薬液から前記第1のレジストパターンの表層部へ前記架橋剤と膨潤促進剤とを浸透させて前記表層部を膨潤させる第三工程と、<sup>②</sup>

前記第1のレジストパターンの表面から前記薬液を除去する第四工程と、

前記第1のレジストパターンから酸を発生させることにより前記第1のレジストパターンの前記膨潤した表層部に架橋膜を形成して第2のレジストパターンを形成する第五工程と、

この第2のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする第六工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記第六工程に先立って、前記第五工程に引き続き、前記第二工程から前記第五工程に相当する工程をさらに一回以上繰り返すことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記第二工程において、前記薬液を前記第1のレジストパターンの上に塗布、もしくは液盛りすることにより、もしくは、前記薬液の中に前記第1のレジストパターンを有する前記半導体基材を浸漬することにより、前記第1のレジストパターンの表層部に前記薬液を接触させるようにすることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記第五工程において、前記第1のレジストパターンに熱エネルギーを与えることにより酸を発生させるようにしたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 酸の存在により架橋する架橋剤と膨潤促進剤とを溶媒中に含みレジスト膜と接触して前記レジスト膜に前記架橋剤と膨潤剤とを浸透させるように形成されたことを特徴とする微細パターン形成用薬液。

【請求項6】 前記架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類もしくはこれら2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項5に記載の微細パターン形成用薬液。

【請求項7】 前記膨潤促進剤として、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシロブピオン酸メチ

ルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロチルエーテルアセテート、シプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、ジメチルスルホキサイド、N-メチルピロリドンのうちの1種類もしくはこれら2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項5または6に記載の微細パターン形成用薬液。

【請求項8】 前記溶媒として、水もしくは水を主成分とする溶媒を用いることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の微細パターン形成用薬液。

【請求項9】 前記請求項1～4のいずれかに記載した半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小するための材料と、それを用いた微細分離パターンの形成方法および半導体装置の製造方法、ならびにこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。さらに、従来のリソグラフィプロセスでは、レジストの耐エッチング性を制御することが困難であり、耐エッチング性の制御により、エッチング後のパターン側壁表面を粗面化するなど、表面形状を制御することは不可能であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術において、半導体に用いられる微細パターン形成は、レジスト塗布、露光、現像によって作成されるレジストパターンをそのままエッチングしていた。この方法で作成されるパターンサイズは、主にレジスト性能、露光波長、露光照明条件にて

決定されるものであり、そこからさらに枠づけを行い微細パターンを得るという手法はなかった。そのため、最初のレジストパターン作成の限界が、半導体基板上で得られる微細パターン作製の限界でもあった。

【0004】本願発明者らは、上述のような従来の課題を解決するため、先行する発明において、日本特許公開公報、平10-73927号公報に開示したような技術を開発した。この技術では、先ず従来の方法で作成した最初のレジストパターンに別の調整されたレジストを塗布し、架橋、現像させて架橋膜を得る。この架橋膜が最初のレジストパターン界面につくために、パターン分離幅、ホール開口径の縮小が成される。これによって、最初のレジストパターン作成の限界を超えた微細パターン作成が可能となった。本願発明は、この先行発明の技術をさらに改良しようとするもので、その目的は、孤立した残しパターンのように高段差が生じる工程で使用するような時にも、その孤立残しパターンが原因で塗布むらを引き起こして安定した枠づけを得られなくなったり、パターン欠陥を引き起こすということがない微細パターン形成方法および半導体装置の製造方法を得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1にかかる半導体装置の製造方法は、第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する第一工程と、前記第1のレジストパターンの表層部に酸の存在により架橋する架橋剤と膨潤促進剤とを含む薬液を接触させる第二工程と、前記薬液から前記第1のレジストパターンの表層部へ前記架橋剤と膨潤促進剤とを浸透させて前記表層部を膨潤させる第三工程と、前記第1のレジストパターンの表面から前記薬液を除去する第四工程と、前記第1のレジストパターンから酸を発生させることにより前記第1のレジストパターンの前記膨潤した表層部に架橋膜を形成して第2のレジストパターンを形成する第五工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする第六工程とを含むことを特徴とするものである。

【0006】この発明の請求項2にかかる半導体装置の製造方法は、請求項1に記載の方法において、前記第六工程に先立って、前記第五工程に引き続き、前記第二工程から前記第五工程に相当する工程をさらに一回以上繰り返すことを特徴とするものである。

【0007】この発明の請求項3にかかる半導体装置の製造方法は、請求項1または2に記載の方法において、前記第二工程において、前記薬液を前記第1のレジストパターンの上に塗布、もしくは液盛りすることにより、もしくは、前記薬液の中に前記第1のレジストパターンを有する前記半導体基材を浸漬することにより、前記第1のレジストパターンの表層部に前記薬液を接触させるようにすることを特徴とするものである。

【0008】この発明の請求項4にかかる半導体装置の製造方法は、請求項1～3のいずれかに記載の方法において、前記第五工程において、前記第1のレジストパターンに熱エネルギーを与えることにより酸を発生させるようにしたことを特徴とするものである。

【0009】この発明の請求項5にかかる微細パターン形成用薬液は、酸の存在により架橋する架橋剤と膨潤促進剤とを溶媒中に含みレジスト膜と接触して前記レジスト膜に前記架橋剤と膨潤剤とを浸透させるように形成されたことを特徴とするものである。

【0010】この発明の請求項6にかかる微細パターン形成用薬液は、請求項5に記載のものにおいて、前記架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類もしくはこれら2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とするものである。

【0011】この発明の請求項7にかかる微細パターン形成用薬液は、請求項5または6に記載のものにおいて、前記膨潤促進剤として、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンのうちの1種類もしくはこれら2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とするものである。

【0012】この発明の請求項8にかかる微細パターン形成用薬液は、請求項5～7のいずれかに記載のものにおいて、前記溶媒として、水もしくは水を主成分とする溶媒を用いることを特徴とするものである。

【0013】この発明の請求項9にかかる半導体装置は、前記請求項1～4のいずれかに記載した半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図1(a)は微細ホールのマスクパターン100、図1(b)は微細

スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法および半導体装置の製造方法を説明するためのプロセスフロー図である。図3は、この発明の微細パターン形成用の薬液に用いられる架橋剤の例を示す図である。

【0015】まず、図1及び図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。まず、図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェーハ)3に、適当な加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつ第1のレジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7~1.0 $\mu$ m程度)。この第1のレジスト1は、半導体基板3上にスピンコートなどにより塗布し、次に、プリバーク(70~110℃で1分程度の熱処理)を施して第1のレジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0016】次に、第1のレジストパターンを形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第1のレジスト1の感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0017】ここで用いる第1のレジスト1の材料は、適当な加熱処理により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、第1のレジストとしては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアド系感光剤の混合物から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、第1のレジストとしては、酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、加熱により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、その他のものでもよい。

【0018】第1のレジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PEB温度:50~130℃)、レジスト1の解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロキシド)などの約0.05~3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2(b)は、こうして形成された第1のレジストパターン1aを示す。(第一工程)

【0019】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングバークを行う場合もある(例えば、バーク温度は60~120℃、60秒程度)。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第1のレジストの材料などに併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を発生する第1のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0020】次に、図2(c)に示すように、半導体基

板3上で第1のレジストパターン1aの上に、酸の存在により架橋反応を起こす架橋剤と膨潤促進剤とを含み、第1のレジスト1aを溶解しない溶剤に溶解された薬液2を第1のレジストパターン1aの表面に接触させる。薬液2を第1のレジスト1aに接触させる方法は、塗布する方法としては、第1のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、レジスト塗布と同様にスプレーによる塗布、回転塗布などでよい。もしくはレジスト現像同様に液盛り方式、あるいはウェットエッチング同様に薬液槽へのディップ方式のいずれかを用いてもよい。(第二工程)

【0021】次に、図2(d)に示すように、第1のレジストパターン1a上に薬液2を接触させた状態を所定時間保ち、薬液2から架橋剤と膨潤促進剤とを第1のレジストパターン1aの表層部に浸透させ、第1のレジストパターン1aの表面に、膨潤した表層部4を形成する。(第三工程)

この後、図2(e)に示すように、水などを用いて薬液2を除去する。(第四工程)

【0022】次に、次に、図2(f)に示すように、半導体基板1ごと加熱処理(ミキシングバーク、以下必要に応じてMBと略記する。加熱温度は、例えば85℃~150℃)などにより熱エネルギーを与え、膨潤した表層部4において架橋反応を発生させ架橋膜4aを形成する。この場合のミキシングバーク温度/時間は、例えば85℃~150℃/60~120secである。この加熱処理により、架橋反応を起こした架橋層4aが、第1のレジストパターン1aを被覆するように第1のレジストパターン1aの表面に形成され、微細な第2のレジストパターン1bが形成される。(第五工程)

なお、半導体基板3ひいては第1のレジストパターン1aに熱エネルギーを与える方法としては、1ウェーハごとに温度制御された熱板にのせる方法、もしくは複数枚のウェーハを温度制御されたバーク炉にいれる方法などいずれかでもよい。また、プロセスパラメータとしては、ディッピングなど薬液から第1のレジストパターンへの架橋剤および膨潤促進剤の浸透時間および温度、バークなど熱エネルギーの付与の温度および時間などで架橋による枠づけ量(架橋膜の厚さ)を制御する。

【0023】なお、半導体装置の製造プロセスとしては、上述のように形成した第2のレジストパターン1b(微細分離レジストパターン)をマスクとして、下地層をエッチングし、下地層に微細スペース、あるいは微細ホールなどを形成して、半導体装置を製造する。(第六工程)

【0024】以上説明したように、この実施の形態によれば、第1のレジストパターン1aが薬液2と接触した表層部に架橋膜が形成されるため、パターン分離幅やホール開口径の縮小がなされる。これは架橋膜であるためエッチング耐性ももつので、エッチングすることによ

て従来よりも微細パターンを得ることが可能である。なお、第1のレジストパターン1aが薬液2との接触のためにスピンコート方式で薬液を塗布する場合には、第1のレジストパターン1aの段差が大きいときなど、第1のレジストパターン1aが薬液2と接触しない部分ができるおそれがあるが、第1のレジストパターン1aと薬液2との接触を液盛り方式や薬液槽への浸漬方式で行うと、第1のレジストパターン1aと薬液2との接触を完全に行なわせることができる。以上の処理により、ホールパターンのホール内径、またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターン2aを得ることが可能となる。

【0025】次に、以上に説明した微細レジストパターンの形成方法、あるいは半導体装置の製造方法に関する具体的な実施例について説明する。

実施例1. 第1のレジストパターン1aとして、KrF光と化学増幅型エキシマボジレジストを用いて開口径0.20 $\mu$ mのホールパターンを得る。次に、薬液2としてエチレン尿素を水に溶解させN-メチルピロリドンを追加した薬液槽に、第1のレジストパターン1aを形成した半導体基板3をディッピングによって120sつけ込み、浸透、膨潤させ、引き上げ液切りし乾燥させる。こうして薬液2を浸透、膨潤させた第1のレジストパターン1aを120℃に温度管理されたベーク炉内にて120s加熱する。このようにして得られた架橋膜4aによって、第2のレジストパターン1bの開口径は0.17 $\mu$ mとなり、これをエッチングし0.17 $\mu$ mのホールパターンが得られる。プロセスパラメータとしてはディッピング時間、ベーク温度などで架橋による枠づけ量を制御する。薬液2の供給方法としてディッピング方式でなく、回転塗布や液盛りを選択した場合のプロセスパラメータは、薬液吐出量、薬液接触時間、回転数、ベーク温度などである。

【0026】次に、以上に説明した実施の形態1の微細レジストパターンの形成方法あるいは半導体装置の製造方法に用いる製造装置について説明する。図2(c)に示す工程で、半導体基板3上の第1のレジストパターン1aに、薬液2を接触させる方法あるいは装置としては、(i)薬液を回転塗布ユニットにて供給する場合、(ii)薬液を現像ユニットにて供給する場合、および、(iii)薬液をディッピングにて供給する場合がある。

(i)薬液2を回転塗布ユニットにて供給する場合には、通常の一般的なレジスト塗布ユニットを使用する。供給口はレジスト吐出ノズルからポンプ圧送、もしくは加圧による押し出しとする。または供給口としてレジストプリウェットノズルを使用し加圧による押し出しとする。

(ii)薬液2を現像ユニットにて供給する場合には、通常の一般的なレジスト現像ユニットを使用する。供給

口は現像ノズルから圧送する。または純水供給同様のノズルから圧送する。

(iii)薬液2をディッピングにて供給する場合には、通常のウェット処理装置と同様に行う。十分な体積を蓄えることのできる薬液槽を準備し、そこに薬液2を入れる。この薬液槽に第1のレジストパターン1aを基板3ごと浸すことによって供給する。この薬液槽は温度管理するとともに、薬液の劣化をさけるために定期的に薬液の入れ替えを行う。この場合、薬液状態の管理はゆるくなるが、複数枚の半導体基板(ウェーハ)を同時処理できる。

【0027】また、図2(f)に示す工程で、半導体基板3ひいては第1のレジストパターン1aないし膨潤した表層部4に熱エネルギーを与える方法としては、

(a)架橋のための熱エネルギーを炉から供給する場合と、(b)架橋のための熱エネルギーをベークユニットから供給する場合とがある。

(a)架橋のための熱エネルギーを炉から供給する場合には、温度管理されたオープンを用いる。この場合、温度管理、時間管理はゆるくなるが、複数枚のウェーハを同時処理できる。

(b)架橋のための熱エネルギーをベークユニットから供給する場合には、通常の一般的なレジスト塗布現像装置に用いられるベークユニットを使用する。

【0028】次に、実施の形態1の微細分離レジストパターンの形成方法あるいは製造方法に用いる製造装置の具体的な実施例について説明する。

実施例2. 具体的な例としては、例えば、東京エレクトロン製クリーントラックの現像ユニットの現像ノズルから、第1のレジストパターン1aを形成した半導体基板3上に薬液2を供給する。そして、そのまま現像ユニット内で液盛りを完了し120sを経過させた後、薬液をスピン乾燥させる。そして同クリーントラック内のベークユニット内で120℃120sのベークングを行い架橋膜4aを得る。このようにして実施の形態1に記述するプロセスを実施する。

【0029】次に、以上に説明した実施の形態1の微細レジストパターンの形成方法あるいは半導体装置の製造方法に用いる、微細パターン形成用の薬液2の材料について説明する。薬液2としては、酸の存在により架橋する架橋剤と膨潤促進剤とを溶媒中に含みレジスト膜と接触してレジスト膜に架橋剤と膨潤剤とを浸透させるように形成されたものを用いる。

【0030】前記の架橋剤としては、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類もしくはこれら2種類以上の混合物を主成分とするものが適する。水溶性の架橋剤として、具体的には、図5に示すような尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メラミン、アルコ

キシメチレンメラミン、などのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である。しかし、アミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0031】さらに、前記の溶媒としては、水もしくは水を主成分とする溶媒を用いる。第1のレジストパターン1aを溶かさないために水を基本とすることが適切である。薬液2の溶媒には、第1のレジストのパターン1aを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、薬液2の溶媒としては、水（純水）、または水とIPAなどのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは混合溶液を用いればよい。

【0032】水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、薬液に用いる材料の溶解性に合わせて、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0033】また、前記の膨潤促進剤としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、シプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンのうちの1種類もしくはこれら2種類以上の混合物を主成分とするものが適する。なお、ここに記述したものは一般的なレジスト溶媒が主である。レジストパターンをあまり溶解させずに浸透、膨潤を促進させるために、これらレジスト溶媒を水で低濃度に薄めて使用するのが適切である。

【0034】次に、薬液2に関する具体的な実施例について説明する。

実施例3. 薬液2の材料として、1Lメスフラスコを用いて、メトキシメチロールメラミン（三井サイナミド社製、サイメル370）：100gと純水：780g、I

PA：40gを室温にて6時間攪拌混合し、約10wt%のメチロールメラミン水溶液を得た。これに膨潤促進剤としてN-メチルピロリドンを添加した。

【0035】実施例4. 薬液2の材料として、1Lメスフラスコを用いて、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素：100g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素：100g、N-メトキシメチル尿素：100g中に、それぞれ、純水：860g、IPA：40gを室温にて6時間攪拌混合し、それぞれ、約10wt%のエチレン尿素水溶液を得た。これに膨潤促進剤としてN-メチルピロリドンを添加した。

【0036】以上、半導体基板3の上に微細分離レジストパターン1bを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板3の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。ここでは、これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0037】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の半導体基板あるいは各種薄膜などの半導体基材をエッチングし、半導体基材に微細スペース、あるいは微細ホールなどを形成して、半導体装置を製造するものである。

【0038】実施の形態2. この発明の実施の形態2は、実施の形態1における架橋膜の形成過程を複数回繰り返すようにしたものである。すなわち、図2（f）に示すように、膨潤した表層部に熱エネルギーを与えて架橋膜を形成する工程の後に、架橋膜が形成されて微細化された第2のレジストパターン1bの上に、再び薬液2を接触させ、図2（c）以降と同様の工程を行う。すなわち、次に、図2（c）に示す、第1のレジストパターン1aと薬液2とを接触させる工程（第二工程）、図2（d）に示す、第1のレジストパターン1aの表層部へ、薬液2から架橋剤と膨潤促進剤と浸透させ膨潤させる工程（第三工程）、図2（e）に示す、薬液2を除去する工程（第四工程）、ならびに図2（f）に示す、膨潤した表層部に熱エネルギーを与えて架橋膜を形成する工程（第五工程）を繰り返す。この繰り返すは、1回に限らず、必要に応じて何回繰り返してもよい。以上のように、この実施の形態によれば、実施の形態1の図2（c）から図2（f）に示すプロセスを複数回連続して処理させることによって、さらなる架橋膜を得る。そのことによって、さらなる微細パターンが得られる。回数を多くすれば架橋膜による枠づけ量（架橋膜の厚さ）は



増える。従って、実施の形態1で得られたパターンにさらに架橋膜がつき更なる微細パターンが得られる。

【0039】次に、以上に説明した微細レジストパターンの形成方法、あるいは半導体装置の製造方法に関する具体的な実施例について説明する。

実施例5. 第1のレジストパターン1aとしてKrF光と化学増幅型エキシマボジレジストを用いて開口径0.20 $\mu$ mのホールパターンを得る。次に、薬液2としてエチレン尿素を水に溶解させN-メチルピロリドンを追加した薬液槽に、第1のレジストパターン1aをディッピングによって120sつけ込み、浸透、膨潤させ、引き上げ液切りし乾燥させる。こうして薬液2を浸透、膨潤させた第1のレジストパターン1aを120℃に温度管理されたベーク炉内にて120s加熱する。このようにして得られた架橋膜4aによって形成された第2のレジストパターン1bの開口径は0.17 $\mu$ mとなる。この第2のレジストパターン1bをさらにもう1回薬液2へディッピングし、ベーク炉で加熱するまでの工程を繰り返すと、最終的に形成された微細レジストパターンの開口径は0.14 $\mu$ mとなる。

【0040】なお、微細レジストパターンの形成方法あるいは半導体装置の製造方法に用いる製造装置、また、微細パターン形成用の薬液の材料などについて実施の形態1において説明したことは、実施の形態2についても同様に適用できるものであり、重複を避けるため説明を省略する。また、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、半導体装置を製造すること

も実施の形態1において説明したことと同様である。

【0041】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料と、それを用いた微細パターン形成方法が得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図。

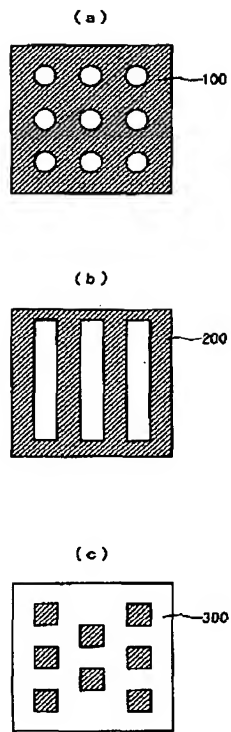
【図2】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図3】 この発明の実施の形態1の薬液に適用される水溶性架橋剤の例を示す図。

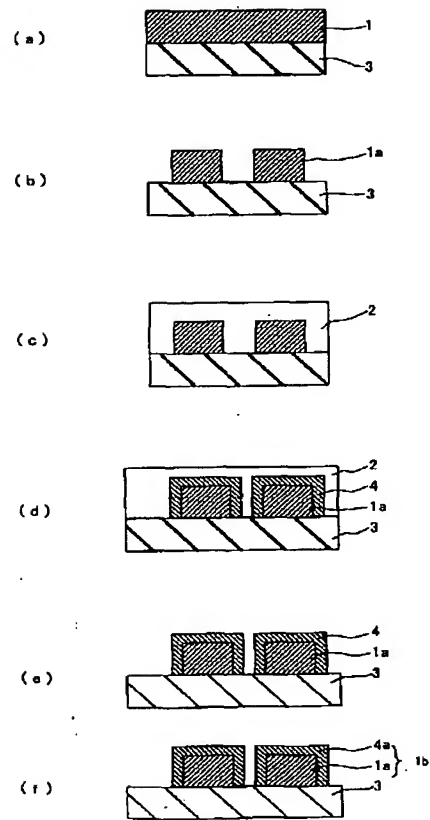
【符号の説明】

1 第1のレジスト、 1a 第1のレジストパターン、 1b 第2のレジストパターン、 2 薬液、 3 半導体基板（半導体基材）、 4 膨潤層、 4a 架橋膜。

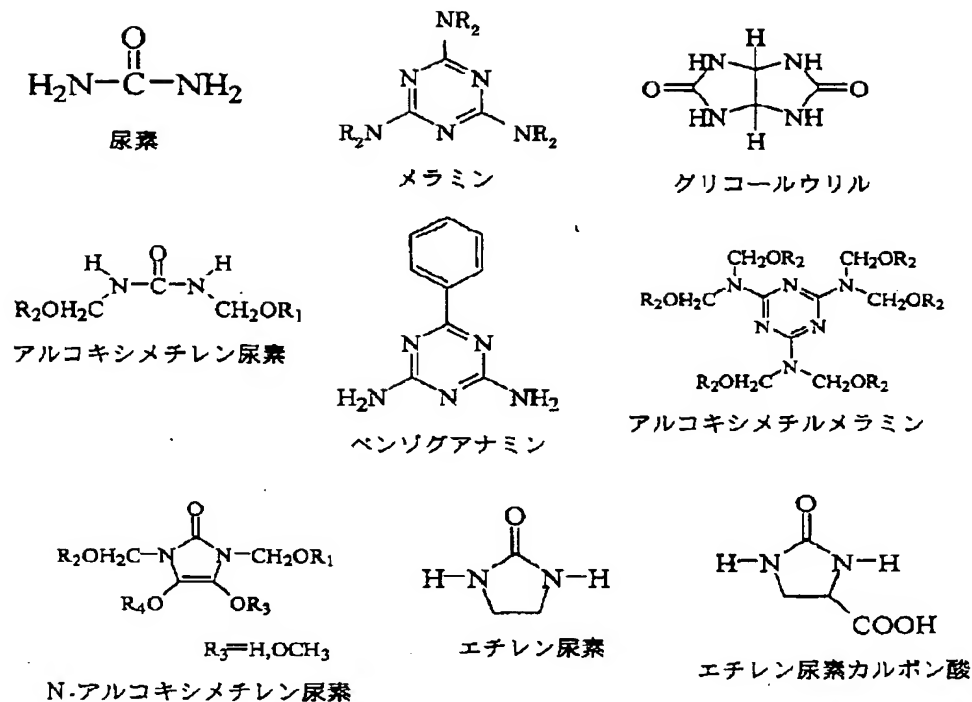
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 健夫  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA20 EA02 EA03 EA04  
EA06 EA07 FA01 GA08 HA01  
HA02 HA11 HA12 HA30 JA04  
5F043 CC01 CC07 CC09 CC14 DD07  
DD10 DD30 GG10  
5F046 NA01 NA11